



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09087781 A**(43) Date of publication of application: **31.03.97**

(51) Int. Cl. **C22C 14/00**
B22F 9/08
C22C 1/00
C22C 19/00
H01M 4/38

(21) Application number: **07198501**(22) Date of filing: **03.08.95**(30) Priority: **18.07.95 JP 07181290**(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

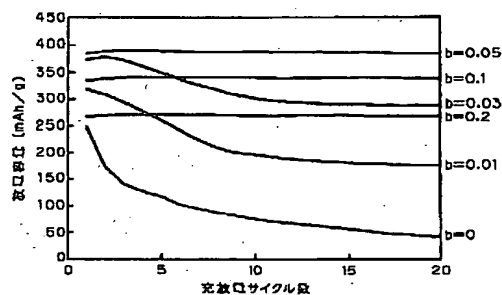
(72) Inventor: **TSUJI YOICHIRO**
YAMAMOTO TORU
SERI HAJIME
YAMADA TOSHIHIRO
TOYOGUCHI YOSHINORI

(54) **HYDROGEN STORAGE ALLOY AND HYDROGEN STORAGE ALLOY ELECTRODE** COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a hydrogen storage alloy having high capacity and excellent in cycle characteristics by adding rare earth elements to a Ti-V-Ni base bcc type hydrogen storage alloy and to produce an electrode using the same.

SOLUTION: In hydrogen storage alloy having a body-centered cubic structure mainly composed of Ti, V, Cr and Ni, this hydrogen storage alloy contain one kind of La and Ce or a mixture (misch metal) of rare earth elements including La and Ce is contained in the alloy by 1 to 10 atomic %, or, is expressed by the general formula $Ti_x(V_aCr_{1-a})_{1-x}M_bNi_c$ (0.52a20.95, 0.052b20.2, 0.12c20.6 and 0.22x20.4 are satisfied, and M denotes one kind of La and Ce or a mixture (Mischmetal) of rare earth elements including La and Ce, and the main components of the alloy phases have a body-centered cubic structure, or it is characterized by using the hydride thereof and has secondary phases mainly composed of rare earth elements in the alloy phases.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87781

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F.I	技術表示箇所
C 2 2 C 14/00			C 2 2 C 14/00	A
B 2 2 F 9/08			B 2 2 F 9/08	A
C 2 2 C 1/00			C 2 2 C 1/00	N
19/00			19/00	F
H 0 1 M 4/38			H 0 1 M 4/38	A
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-198501

(22) 出願日 平成7年(1995)8月3日

(31) 優先権主張番号 特願平7-181290

(32) 優先日 平7(1995)7月18日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 辻 庸一郎

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 山本 徹

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 世利 肇

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

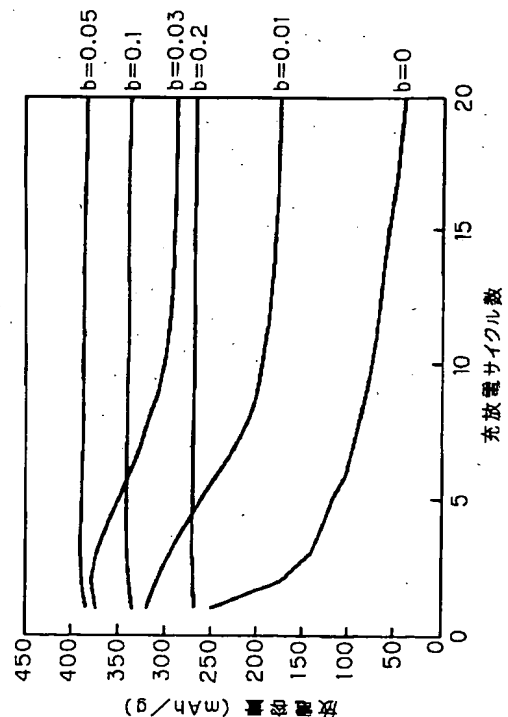
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金および水素吸蔵合金電極

(57) 【要約】

【目的】 TiVN系bcc型水素吸蔵合金に希土類元素を添加し、高容量かつサイクル特性に優れた水素吸蔵合金及びこれを用いた電極を得る。

【構成】 主にTi、V、Cr、Niからなる体心立方構造を有する水素吸蔵合金において、合金中にLa、Ceの一種類あるいはLa、Ceを含む希土類元素の混合物(ミッシュメタル)を1~10原子%含有することを特徴とする。あるいは、一般式が、 $Ti_x(V_aCr_{1-a})_{1-x}M_bNi_c$ ($0.5 \leq a \leq 0.95$, $0.05 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq c \leq 0.6$, $0.2 \leq x \leq 0.4$, MはLa、Ceの内の一種類あるいはLa、Ceを含む希土類元素の混合物(ミッシュメタル))で示され、合金相の主成分が体心立方構造である水素吸蔵合金またはその水素化物を用いることを特徴とし、合金相中に主に希土類元素からなる第2相を有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】主にTi、V、Cr、Niからなる体心立方構造を有する水素吸蔵合金において、合金中にLa、Ceの内の少なくとも一種類を含む希土類元素の混合物（ミッシュメタル）を1～10原子%含有することを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】一般式が、 $Ti_x(V_aCr_{1-a})_{1-x}M_bNi_c$ ($0.5 \leq a \leq 0.95$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.1 \leq c \leq 0.6$, $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、Mは、La、Ceの内の少なくとも一種類あるいはLa、Ceを含む希土類元素の混合物（ミッシュメタル））で示され、合金相の主成分が体心立方構造である水素吸蔵合金。

【請求項3】合金相中に主に希土類元素よりなる第2相を含むことを特徴とする請求項1または2記載の水素吸蔵合金。

【請求項4】合金材料を溶解後、 $10^3 \sim 10^7$ ℃/秒の冷却速度で急冷することを特徴とする請求項1または2記載の水素吸蔵合金の製造法。

【請求項5】合金材料を溶解後、急冷造粒法によって微粉末として製造されることを特徴とする請求項1または2記載の水素吸蔵合金の製造法。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載の水素吸蔵合金、または請求項4または5記載の製造法による水素吸蔵合金もしくはその水素化物を構成要素とする水素吸蔵合金電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電気化学的な水素の吸蔵・放出を可逆的に行える水素吸蔵合金電極およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポータブル機器、コードレス機器の発展に伴い、その電源となる電池にもより一層の高エネルギー密度が要求されている。この要求を達成するために金属水素化物つまり水素吸蔵合金極を使ったニッケル-水素蓄電池が注目され、製法などに多くの提案がされている。

【0003】水素を可逆的に吸収・放出しうる水素吸蔵合金を負極に使用するアルカリ蓄電池の水素吸蔵合金電極は、理論容量密度がカドミウム極より大きく、亜鉛極のような変形やデンドライトの形成などもないことから、長寿命・無公害であり、しかも高エネルギー密度を有するアルカリ蓄電池用負極として今後の発展が期待されている。

【0004】このような水素吸蔵合金電極に用いられる合金は、通常アーク溶解法や高周波誘導加熱溶解法などで作製され、現在実用化されているものとしては、La（又はMm）-Ni系の多元系合金がある。AB₅タイプ（A：La、Zr、Tiなどの水素との親和性の大き

い元素、B：Ni、Mn、Crなどの遷移元素）のLa（又はMm）-Ni系の多元系合金は、容量的には頭打ちになっており、さらに放電容量が大きい新規水素吸蔵合金材料が望まれている。

【0005】これに対して、さらに大きな水素吸蔵量を持つ合金として、Ti-V系の水素吸蔵合金がある。この合金系については、例えばTi_xV_yNi_z合金（特開平6-228699号公報）やTi_xV_yFe_z合金（特開平6-93366号公報）、などが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらTi-V系の水素吸蔵合金を電極に用いた場合、La（又はMm）-Ni系の多元系合金に比べて放電容量が高いものの、合金としての扱い易さや、その他の電池特性においては、さらに改良の余地があると考えられる。

【0007】たとえば、このような固溶体の合金では、展性が大きく、機械的に粉砕することが非常に困難である。このような場合、水素吸蔵合金においては水素の吸収放出を繰り返して水素化によって粉砕することもできるが、Ti-V系の合金は初期の活性化が困難で、水素化には高温の雰囲気が必要となる。これらの工業的に不利な条件に加えて、電池用の電極として考えた場合は、サイクル特性や高率放電特性が課題となる。

【0008】我々は合金組成および製法の面からこれを改善することを目指し、検討を重ねた結果、上記従来の課題を解決することができた。すなわち、水素吸蔵合金の組成および製法を改善することにより、電極用合金として扱いやすく、サイクル劣化が少なく、高率放電特性を改善させる水素吸蔵合金を開発した。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の水素吸蔵合金は、主にTi、V、Cr、Niからなる体心立方構造を有する水素吸蔵合金において、合金中にLa、Ceの内の一種類あるいはLa、Ceを含む希土類元素の混合物（ミッシュメタル）を1～10原子%含有することを特徴とする水素吸蔵合金である。

【0010】また、本発明の水素吸蔵合金は、一般式が、 $Ti_x(V_aCr_{1-a})_{1-x}M_bNi_c$ ($0.5 \leq a \leq 0.95$, $0.05 \leq b \leq 0.2$, $0.1 \leq c \leq 0.6$, $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、MはLa、Ceの内の一種類あるいはLa、Ceを含む希土類元素の混合物（ミッシュメタル））で示され、合金相の主成分が体心立方構造の合金である。

【0011】また、本発明の水素吸蔵合金は、合金相中に主に希土類元素よりなる第2相を含むことを特徴とする合金である。

【0012】また、本発明の水素吸蔵合金の製造法は、合金材料を溶解後、 $10^3 \sim 10^7$ ℃/秒の冷却速度で急冷することを特徴とする。さらに、好ましくは急冷造粒法によって微粉末として製造する。

【0013】さらに本発明の水素吸蔵合金電極は、上記の水素吸蔵合金またはその水素化物から構成される。

【0014】

【作用】本発明の水素吸蔵合金もしくはその水素化物を用いた電極は、従来のTi-V-Ni系合金を改良したものであり、従来の合金組成にLa, Ceの少なくとも一種あるいはこれらを含む希土類元素の混合物（ミッシュメタル）を添加することにより、電極の放電容量およびサイクル特性を改善し、さらにCrを加えることにより、合金の水素化を容易にしている。La, Ceは単体あるいは2種の混合物で用いた方が特性的には若干優れるが、さらにコストを下げたい場合には、希土類元素の混合物であるミッシュメタルを用いればより安価にできる。

【0015】La, Ce等の希土類元素の添加効果については現在明確にはわかっていないが、アルカリ溶液中でこれらが水酸化物となり電極反応の触媒として働いていることや、これらの元素が偏析相として点在し、合金の微粉化を抑制していることが考えられる。我々の検討結果ではこれらの元素はほとんどが単独あるいは若干のNiを伴って偏析しており、母相にはほとんど含まれていなかった。したがって、特開平6-228699に開示されているような希土類元素の添加による平衡圧の低下も見られず、効果は全く異なるものである。

【0016】これら希土類元素の添加量は母合金に対して1原子%以上加えなければ効果がなく、10原子%以上加えても逆に容量が低下する。したがって、添加量cは $0.01 \leq b \leq 0.1$ の範囲がよい。

【0017】Crは活性化を容易にするために添加している。通常、Ti-Ni系の合金では水素化を行うためには、数百℃で高圧の水素雰囲気になければならない。これには特殊な装置が必要で、工業的な応用を考えると一般的ではない。しかしこれにCrを加えることによって、室温でも数十気圧の水素を導入すれば容易に水素化できるようになる。また、機械的な脆さも増加するため、粉碎しやすくなる。

【0018】実際に、微粉碎を水素化によって行う場合でも、ある程度までは機械的に粉碎することが必要で、Crの添加による粉碎のしやすさは重要な特性である。

【0019】Cr量は多いほど粉碎しやすく、活性化も容易になるが、逆に水素吸蔵量は減少し、水素平衡圧は上昇する傾向にある。この相反する特性を満足するためには、Cr量(1-a)はV量aに対して $0.05 \leq 1-a \leq 0.5$ の範囲にあることが望ましい。

【0020】次に、Niは水素吸蔵合金が電気化学的に水素を吸蔵放出するための必須の元素である。しかし、Niが増加すると、水素吸蔵量は減少するので、水素吸蔵量と放電容量がバランスがとれて、もっとも放電容量が大きくなるように調整する必要がある。そのためのNi量cは $0.1 \leq c \leq 0.6$ である。

【0021】TiのVとCr量に対する割合xは多すぎると水素と親和力の強い元素が増えるため水素が合金内で安定化し、放出できなくなる。また、少ない場合は吸蔵量が減少する。その最適な範囲は $0.2 \leq x \leq 0.4$ である。

【0022】次に、希土類元素の第2相の効果であるが、希土類元素添加の効果は、先に述べたように、触媒点としての効果や、微粉化の防止が考えられる。したがって、この相の分布は電極特性に影響を及ぼし、細かく分布しているほど効果が大きいと考えられる。我々は、合金の冷却速度を $10^3 \sim 10^7$ ℃/秒とすることで第2相が細かく分布し、電極特性が向上することができた。また、このような冷却速度を持つ合金製造法としてはガスアトマイズや水アトマイズ、ロール急冷法などがあるが、このような微粉末を製造できる製法を用いれば、本発明のような機械的に粉碎しにくい合金を容易に取り扱うことができ、その工業的価値は大きい。

【0023】以上のことから、高容量を有する水素吸蔵合金電極を得るためには、本発明の合金組成の条件および製法を満たすことが重要であることがわかる。

【0024】

【実施例】以下に本発明をその実施例によりさらに詳しく説明する。

【0025】（実施例1）まず、希土類元素の添加効果について示す。一例として、 $Ti_{0.4}(V_{0.7}Cr_{0.3})_{0.6}Ni_{0.1}La_c$ という組成において、 $c=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2$ と変化させた場合と $c=0.05$ としてLaをCe、Mm（ミッシュメタル）に変えた場合の特性を調べた。

【0026】合金は市販のTi, V, Cr, Ni, La, Ce, Mm金属を原料として、アーク溶解によって作製した。

【0027】この合金試料の一部はX線回折などの合金分析及び水素ガス雰囲気における水素吸収-放出量測定（通常のP（水素圧力）-C（組成）-T（温度）測定）に使用し、残りは電極特性評価に用いた。

【0028】まず、各合金試料について、X線回折測定を行った。その結果、いずれの合金試料についても合金相の主成分は体心立方構造を有していることを確認した。

【0029】また、PCT測定の結果から、希土類元素の添加量に比例して水素吸蔵量は若干減少するが、水素平衡圧に変化はなかった。

【0030】以上のような合金について、電気化学的な充放電反応によるアルカリ蓄電池用負極としての電極特性を評価するために単電池試験を行った。

【0031】合金を水素を吸蔵放出させることによって粉碎し、 $75 \mu m$ 以下に分級した。この合金粉末1gに導電材としてのNi粉末を3g、結着材としてのポリエチレン粉末を0.12g混合し、ペレット状に加圧成形

したものを、130℃で結着材を溶解させて電極とした。これらを負極とし、対極に過剰の電気容量を有する酸化ニッケル極を配し電解液に比重1.30の水酸化カリウム水溶液を用い、電解液が豊富な条件下で水素吸蔵合金負極で容量規制を行なった開放系で充放電を行った。充電は水素吸蔵合金1gあたり100mA×5.5時間、放電は合金1gあたり50mAで端子電圧が0.8Vまでとした。

【0032】Laの添加量を変化させた場合のサイクル特性を図1に、希土類元素を変化させた場合を図2に示す。Laの添加量が増加するに従って、サイクルによる容量低下が減少し、 $c=0.05$ ではほぼ容量劣化がなくなり最高容量を示した。その後は添加量に伴って容量が減少した。

【0033】希土類元素の種類では、LaとCeではほとんど差がなく、Mmの場合には若干容量が低下した。これはLa、Ce以外の元素の影響であると考えられる。また、LaとCeを混合したものを添加した場合でも効果に差がないことも確認した。

【0034】(実施例2)次にTi、V、Cr、Niの範囲について検討した例を示す。合金は実施例1と同様の方法で作成した。

【0035】この合金試料の一部はX線回折などの合金分析及び水素ガス雰囲気における水素吸収-放出量測定(通常のパ(水素圧力)-C(組成)-T(温度)測定)に使用し、残りは電極特性評価に用いた。

【0036】電極特性の評価は、実施例1と同様の方法で、単極試験を行った。VとCrの比a、Ti量x、Ni量cをそれぞれ変化させた場合の最大の放電容量の変化を、図3~5に示す。

【0037】合金組成が本発明の範囲内にあれば、放電容量は300mAh/g以上となり、高容量な電極となる。

【0038】Crは容量に対してはよい効果を及ぼさないが、Cr量が0($a=1$)では200℃で水素圧力を50気圧程度印加しても活性化できず、機械的にも粉碎することができなかった。

【0039】しかし、 $a=0.95$ の合金は、上記の条件で活性化することができ、 $a=0.7$ 以下であれば、超硬エリスモータボンチ等の器具を用いて5mm以下程度までは機械的に粉碎できる。したがって、工業的な扱い易さと、容量の両方を満足するためには、Cr量は本発明の範囲にあることが必要である。

【0040】また、Ti、V、Cr、Niが請求項の範囲からはずれた合金においては、容量は低いものの、サイクル特性は優れていた。したがって、希土類元素の添加効果は、この合金組成範囲に限られたものではなく、この周辺組成の体心立方構造を有する合金においても同様に発揮される。また、さらに新たな元素が添加された場合においても希土類元素は偏析として単独でサイクル

特性の向上に寄与しているので同様の効果が得られる。

【0041】(実施例3)以上の実施例から明らかなように、希土類元素を添加することによって、高容量で、サイクル性に優れた水素吸蔵合金電極が得られることがわかった。この希土類元素は作用の欄で述べたとおり、若干のNiとともに母相とは別に存在している。この分布状態が電極特性にどのように影響をもたらすかを検討した。

【0042】 $Ti_{0.4}(V_{0.5}Cr_{0.5})_{0.6}Ni_{0.1}La_{0.07}$ の組成の合金を、高周波溶解の後、鉄製の鋳型で鋳造したもの、ガスアトマイズ法によって粉末化したもの、水冷双ロール法でリボン状にしたものを作製した。

【0043】これらの合金をEPMAによって分析したところ、鋳造品は希土類の第2相が5~10μmの大きな塊としてまばらに分布しているのに対し、ガスアトマイズや双ロール法による合金では、数μm以下となつて、細かく分散している。さらに、これらの合金を実施例1と同様の方法で電極特性を評価した。

【0044】その結果を図6に示すが、偏析相が大きい鋳造品は希土類添加効果が少なく、サイクル劣化が大きくなったのに対し、ガスアトマイズや双ロール製の合金はよいサイクル特性を示した。したがって、ガスアトマイズの冷却速度は $10^3\sim10^5$ ℃/s程度、双ロール法の冷却速度は $10^5\sim10^7$ ℃/s程度であるので、合金作製においては 10^3 ℃/s以上の冷却速度で冷却することによって希土類元素の分散がよくなり、サイクル特性が向上する。これ以上の冷却速度で冷却しても特性にそれほど変化はないと考えられるが、このような超急冷法はあまり一般的ではないのでコストなどの面を考えると実用には向いていないと考えられる。したがって、実用的なコストで量産もでき、電極特性にも優れた合金を作製するためには、冷却速度を $10^3\sim10^7$ ℃/s程度にすることが必要である。

【0045】

【発明の効果】上記実施例から明らかなように、本発明の水素吸蔵合金電極は従来の水素吸蔵合金電極の合金組成にLa、Ceの内の少なくとも1種、あるいはLa、Ceを含む希土類元素の混合物(ミッシュメタル)を添加することにより、高い放電容量と優れたサイクル特性を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例におけるLaの添加量と電極のサイクル特性を示した図

【図2】本発明の添加する希土類元素によるサイクル特性の変化を示す図

【図3】本発明のVとCrの原子比率aと最大放電容量の関係を示す図

【図4】本発明のTi量xと最大放電容量の関係を示す図

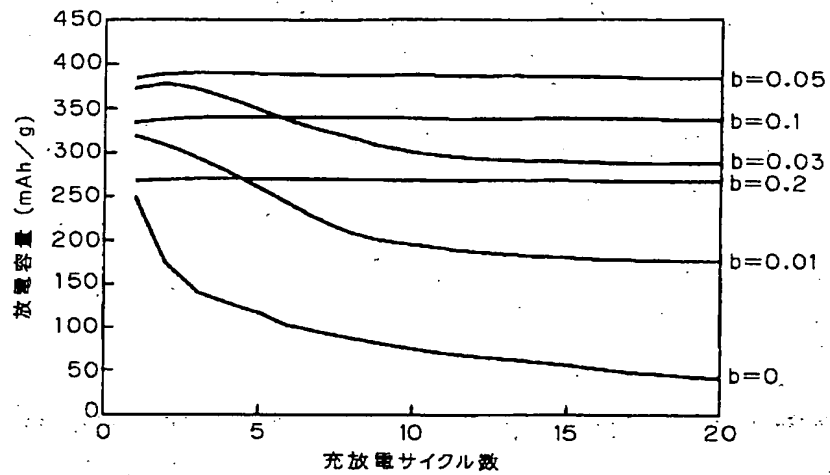
【図5】本発明のNi量cと最大放電容量の関係を示す

図

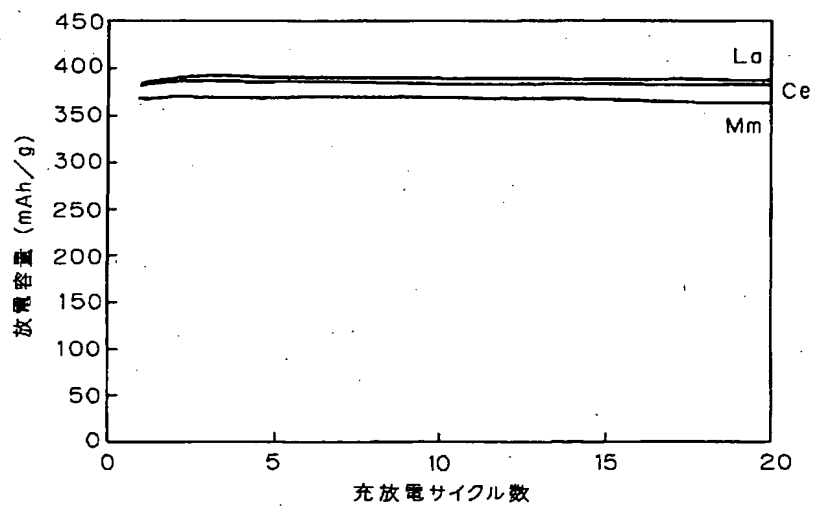
した図

【図6】本発明の合金の製法によるサイクル特性を比較

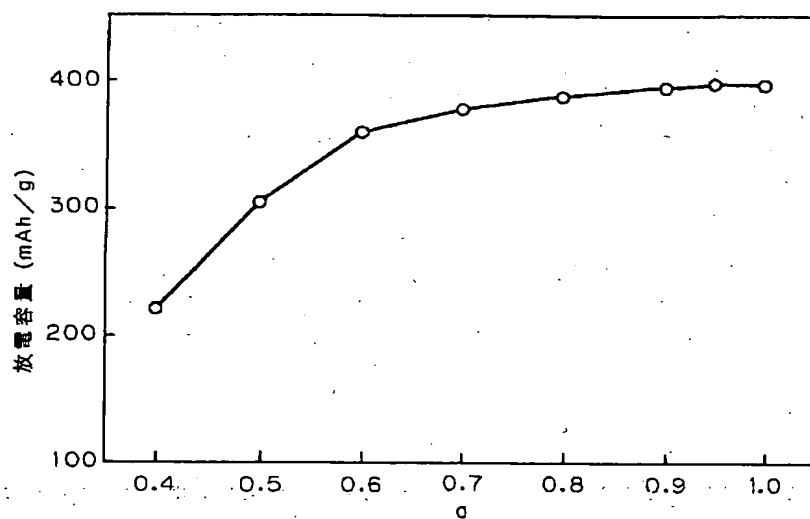
【図1】



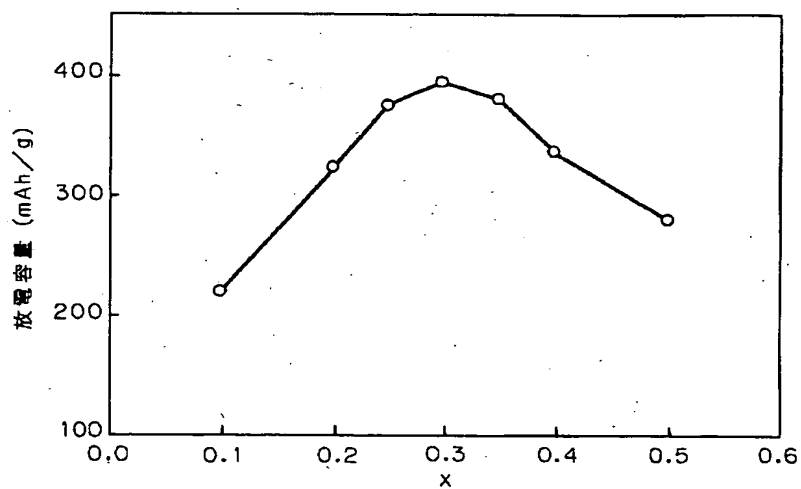
【図2】



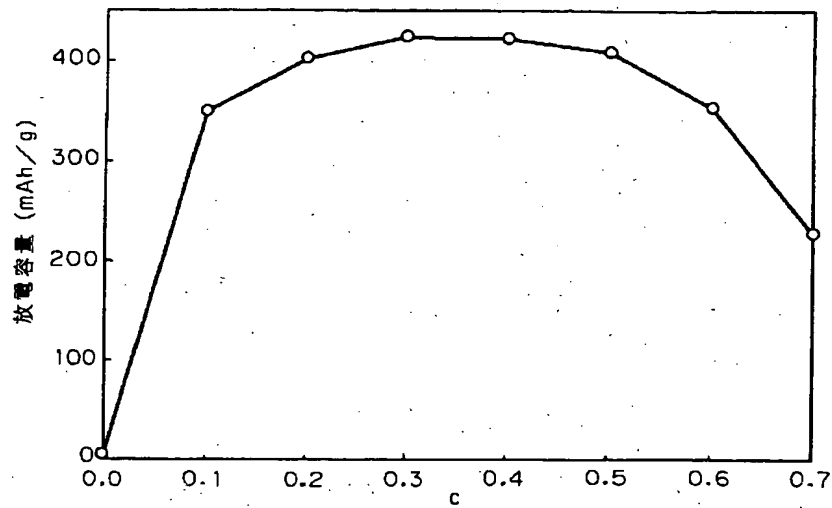
【図3】



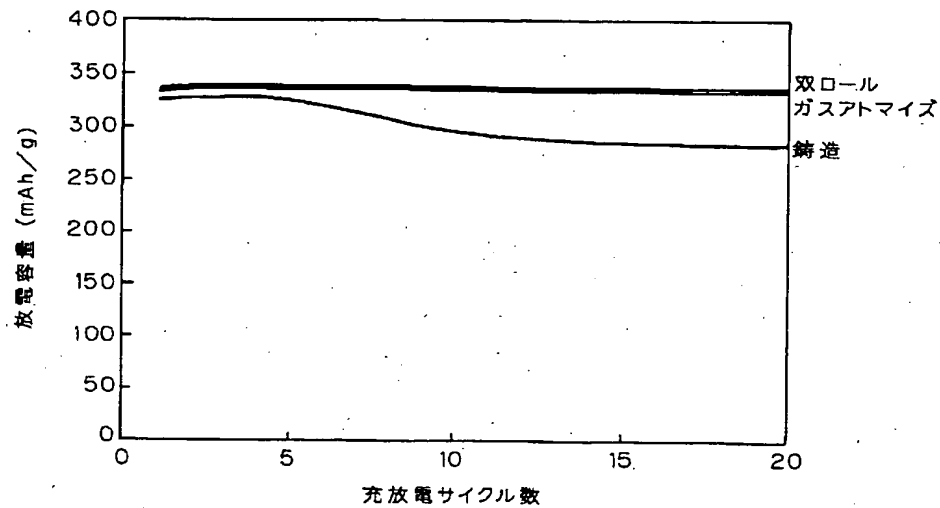
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 山田 敏弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 豊口 吉徳
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内